

71676W/43	A92 J06	TAKJ 14.12.71	A3-A1, A10-E9, A12-P5, A12-S1.	4	26
TAISEI CONSTRUCTION KK		*J7 5029-841			
14.12.71-JA-100640 (26.09.75)					
Prodn of heat insulation material for super-low temp. tank					
<p>A process for producing an insulating material for cryogenic tanks is claimed, in which (1) a saponified maleate resin is mixed with a synthetic resin emulsion, a foaming agent, a highly viscous cellulose derivative and a sodium silicate solution; and (2) the resulting foamed mixture is blended with an aggregate of foamed polystyrene particles and a cement-based material.</p>					
<p><u>USE</u></p> <p>The material is used for tanks containing LNG.(3 pp.).</p> <p>(Delayed: issued in Week X01.).</p>					
71676W					

BEST AVAILABLE COPY

264-DIG.7

SEP 1975

① Int. Cl.²

② 日本分類

③ 日本国特許庁

④ 特許出願公告

C 04 B 15/02

22 E 231

昭50-29841

C 04 B 21/10

22 E 24

特 許 公 報

④公告 昭和50年(1975) 9月 26日

JAPAN

GROUP

CLASS

RECORDED

22 A 122

庁内整理番号 6923-41

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

⑤超低温タンク用断熱材料の製造方法

②特 願 昭46-100640

②出 願 昭46(1971)12月14日

公 開 昭48-65548

③昭48(1973)9月10日

⑦発 明 者 阿久津兼二

東京都目黒区自由が丘2の18の
21

同 初崎俊夫

昭島市福島町506

⑦出 願 人 大成建設株式会社

東京都中央区銀座2の5の11

⑦代 理 人 弁理士 岡本重文

⑨特許請求の範囲

1 マレイン化樹脂けん化物を主成分とし、これに合成ゴムエマルジョンを添加してなる起泡剤及び高粘性セルローズ誘導体並にけい酸ナトリウム溶液の混合溶液を起泡させたのち、これを発泡スチロール骨材と混合して均一な泡沫系を形成させ、次いでこれをセメントペーストに添加攪拌して発泡スチロール気泡コンクリートを得ることを特徴とする超低温タンク用断熱材料の製造方法。

発明の詳細な説明

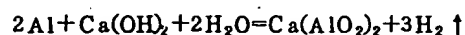
本発明はセメントと、骨材として発泡スチロールを使用しこれに多量の気泡を混入して気乾比重0.1~0.3を有する気泡コンクリートとする超低温タンク用断熱材料の製造方法に係るものである。

最近LNG(液化天然ガス)タンクなど超低温下で使用される鋼製あるいは鉄筋コンクリート構造の地上または地下大型タンクが設計建造されているが、この際タンク内部の液化ガスが多量に気化するのを防ぎ、タンク壁面の急激な冷却を防止するため、低温用断熱材料の施工が必要となる。従来使用されている極低温下断熱材料としては発泡ウレタン(Polyurethane Foam)または発泡

スチロール(Polystyrene Foam)のような多泡樹脂(Plastic Foams)があり、特に前者は現場施工も可能なので船舶用その他の断熱材料としても使用される。発泡樹脂系の製品は比重も低く(0.01~0.05)熱伝導率も小さいが、比較的高価であり、また可燃性でもあるので施工時には注意する必要がある。

本発明はこのような実情に鑑みて提案されたものでマレイン化樹脂けん化物を主成分とし、これに合成ゴムエマルジョンを添加してなる起泡剤及び高粘性セルローズ誘導体並にけい酸ナトリウム溶液の混合溶液を起泡させたのち、これを発泡スチロール骨材と混合して均一な泡沫系を形成させ、次いでこれをセメントペーストに添加攪拌して発泡スチロール気泡コンクリートを得ることを特徴とする超低温タンク用断熱材料の製造方法に係り、その目的とする処は従来の樹脂系の断熱材料の欠点を補い、低比重で熱伝導係数も小さく、かつ耐熱性、難燃性、を有する無機-有機複合材料とも称せられるもので、前記のように発泡スチロール粒と多量の気泡と共にセメントに混入した新規有用な超低温タンク用断熱材料の製造方法を提供する点にある。

従来気泡コンクリートの製造法には周知のとおり発泡剤を使用する発泡法と、起泡剤を使用する起泡法との2種類あり、発泡法は下記(1)式に示す如くセメントとの化学反応によりガスを発生してコンクリートを膨張させる物質例えばアルミニウムまたは其の合金粉末などが主な発泡剤として使用されているが、上記のような微細な金属粉末を使用するためその表面の酸化状態や、セメントに混入時の温度などに影響され、得られる気泡コンクリート製品の均一性を欠く惧れがあり、其の気乾比重も0.5~1.0の範囲のものが多い。



(1)

BEST AVAILABLE COPY

2701

(2)

特公 昭50-29841

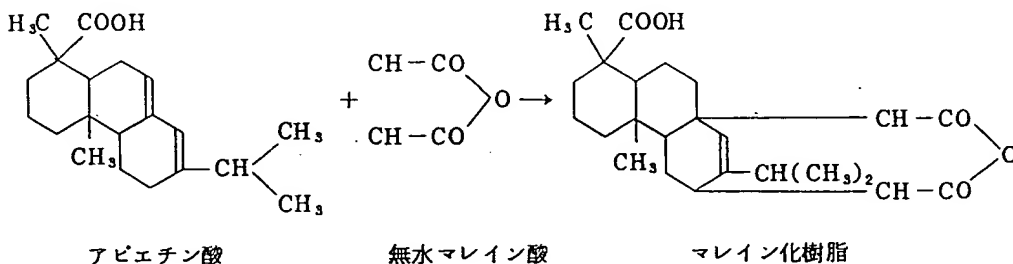
3

4

また起泡法はアニオン系、非イオン系などの界面活性剤、蛋白質加水分解物、サポニンなどの起泡剤を使用し、ミキサ内で攪拌作用により気泡を導入し、あるいは予め生成させた気泡を混入する方法により多泡コンクリートを製造するもので工場生産、現場打ちコンクリートのいずれにも適しているが、従来の起泡剤においては起泡剤がセメントペースト内に混入された場合の泡の保持力即ち安定性が不十分で、起泡剤の種類によつてはコンクリートの強度低下の原因となる。また得られ

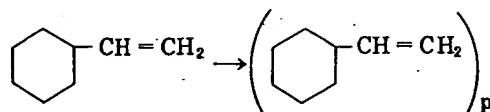
た気泡コンクリートの気乾比重も発泡剤の場合と同様0.5~1.0の範囲のものが多く、気乾比重0.5以下特に気乾比重0.3以下の低比重の気泡コンクリートを得ることは難しい。

本発明の方法において使用する起泡剤 (Foaming agent) としては、特公昭38-21624号公報に示すように、アビエチン酸に無水マレイン酸を付加反応させたマレイン化樹脂のけん化物を主成分とする起泡剤でその概要は次式のとおりである。



また本発明の方法において使用するセメントは、普通ポルトランド・セメント以外の早強セメント、フライアッシュあるいは高炉セメントの何れを使用してもよくさらに起泡効果を上げるため、起泡安定剤として高粘性セルローズ誘導体 (メチルセルローズ) と、同じく骨材とセメント・ペーストとの付着強度増加のためけい酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}: 2.8 \sim 3.3$) を添加する。即ち混練方法としては起泡剤原液 (樹脂固形分15%) と高粘性セルローズ誘導体、けい酸ナトリウム溶液との混合溶液を予め起泡 (Pre-foaming) させる。このためには実公昭45-7678号公報に所載の如き起泡装置を使用すれば容易に行なわれる。生成した起泡剤泡沫と骨材すなわち発泡スチロール粒 (かさ比重0.01~0.05 kg/l) とを混合して均一な発泡スチロール泡沫系を作り、これをセメントに添加して攪拌すれば気乾比重0.1~0.3 kg/lを有する発泡スチロール気泡コンクリートが得られる。ここにいう発泡スチロール骨材は、揮発性飽和炭化水素 ($\text{C}_5 \sim \text{C}_7$) を含むスチロール樹脂粒を蒸気または熱湯中に浸漬し、100℃前後に加熱して発泡させたもので、単位容積重量は0.01~0.05で発泡倍率は30~60倍程度である。またスチロ

ール樹脂は単量体スチロールの重合によつてできる重合体であり、スチロール樹脂粒の製造は通常、過酸化ベンゾイルなどの重合触媒を添加し乳化重合法によつて行なわれる。



(スチロール単量体) (重合) (スチロール樹脂)

発泡スチロール粒はその化学構造より明らかなように疎水性であるため、起泡剤泡沫と混合した際骨材の吸水による気泡損失の惧れもなく、また起泡剤泡沫の単位容積重量は0.05~0.1 kg/lの値であるため、均一安定な発泡スチロール泡沫混合物が得られる。

次に本発明の実施例を示す。

アビエチン酸の無水マレイン化樹脂10%、合成ゴムエマルジョン (ブタジエン・アクリロニトリル・エマルジョン) 10%を含む起泡剤原液、高粘性セルローズ誘導体 (メチルセルローズ1%溶液、粘度4000 c. p.)、けい酸ナトリウム3号 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}: 3.1$) および水の混合比 (重量) (1)……1:1:1:7および(2)……1:1:0.5:7.5の混合溶液を前記の起泡装置にて

起
(
加

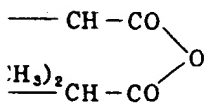
1
3
6

起
場
の

BEST AVAILABLE COPY

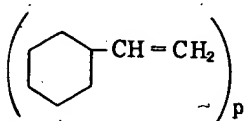
互比重も発泡剤の場合と
ものが多く、気乾比重
3以下の低比重の気泡コ
シイ。

使用する起泡剤
しては、特公昭38—
ように、アビエチン酸に
らさせたマレイン化樹脂
る起泡剤でその概要は次



脂

- ・ルの重合によつてでき
- ・ル樹脂粒の製造は通常、
- ・合触媒を添加し乳化重



③ (スチロール樹脂)
化学構造より明らかな
起泡剤泡沫と混合した
ものの恐れもなく、また
は $0.05 \sim 0.1 \text{ kg/l}$
な発泡スチロール泡沫

す。
 イン化樹脂 10%、合
 ジェン・アクリロニ
 トを含む起泡剤原液、
 メチルセルローズ(1%
)、けい酸ナトリウム
 (1)および水の混合比
 :7および(2)……1:
 を前記の起泡装置にて

起泡させて泡沫とし、これに発泡スチロール粒（単位容積重量 0.02 kg/ℓ、粒径 2～5mm）を添加して混練する。製品 1 m³を得るための所要材料ならびに試験結果を示すと次のとおり。

	単位セメント量 (kg)	発泡スチロール (ℓ)	泡 (ℓ)	水 (kg)	フロー値 (mm)	単位容積重量 (kg/ℓ)
(1)の場合	120	480	402	72 (W/C = 60%)	160	0.24
(2)の場合	140	550	470	84 (W/C = 60%)	170	0.27

	7 日 試 験		2 8 日 試 験	
	比重	圧縮強度 (kg/cm^2)	比重	圧縮強度 (kg/cm^2)
(1)の場合	0.22	2.6	0.21	3.2
(2)の場合	0.23	3.4	0.22	4.2

また上記(1)(2)の場合において得られたそれぞれ 20*は次のとおりである。
 の断熱材料の超低温における熱伝導率の試験結果*。

熱 伝 導 率 試 験 結 果

温度 供試体	+20℃	0℃	-50℃	-100℃	-150℃	-170℃	備 考
発泡スチロール系断熱材料 (1)の場合	0.0326	0.0306	0.0245	0.0228	0.0148	0.0118	ただし測定は Hot wire method.による。 (註)
同 上 (2)の場合	0.0518	0.0509	0.0425	0.0388	0.0293	0.0235	

すなわち、いずれも常温より -170°C までの超低温下の熱伝導率は極めて低い値を示し、(1)の場合においては発泡ウレタンなどの多泡樹脂、(2) 35 (註) Journal of the P. C. A Research 1956.5 による

また液化窒素(−196℃)中へ繰り返し浸漬